FF TENT COOPERATION TREATMY

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date of mailing:	in its capacity as elected Office
02 June 2000 (02.06.00)	Applicant's or agent's file reference:
PCT/JP99/06502	P99-54
International filing date: 22 November 1999 (22.11.99)	Priority date: 24 November 1998 (24.11.98)
Applicant: KEZUKA, Takehiko et al	
in a notice effecting later election filed with the In 2. The election X was was not	inary Examining Authority on: 2000 (06.03.00)
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer:
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/331 (July 1992)

3307972

			;
	2		4

PCT

世界知的所有権機関 際事務 特許協力条約に基づいて公開された国際山願



(51) 国際特許分類7 H01L 21/306, 21/308, C09K 13/08

(11) 国際公開番号

WO00/31785

(43) 国際公開日

2000年6月2日(02.06.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/06502

A1

(22) 国際出願日

1999年11月22日(22.11.99)

(30) 優先権データ

特願平10/332782

1998年11月24日(24.11.98)

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル Osaka, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

毛塚健彦(KEZUKA, Takehiko)[JP/JP]

陶山 誠(SUYAMA, Makoto)[JP/JP]

板野充司(ITANO, Mitsushi)[JP/JP]

〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号

ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)

(74) 代理人

三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.)

〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1

北浜TNKビル Osaka, (JP)

CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, (81) 指定国 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

国際調査報告書

ETCHING SOLUTION, ETCHED ARTICLE AND METHOD FOR ETCHED ARTICLE (54)Title:

エッチング液、エッチング処理物及びエッチング処理物の製造方法 (54)発明の名称

An etching solution which contains hydrogen fluoride (HF) and exhibits an etching rate ratio: etching rate for a boron-glass film (BSG) or boron-phosphorus-glass film (BPSG)/etching rate for a thermally oxidized film (THOX) of 10 or more at 25 °C.

(57)要約

本発明は、フッ化水素 (HF) を含み、ボロンガラス膜 (BSG) もしくはボロンリンガラス膜 (BPSG) のエッチングレート/熱酸化膜 (THOX) のエッチングレートが25 $^{\circ}$ で10以上であるエッチング液に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

アラブ首長国連邦 アルバニア アルメニア オーストリア オーストラリア アゼルバイジャン ボズニア・ヘルツェゴビナ バルボー ブルギナ・ファソ ブルガリア ベナン AE AL AM AT AU KLLLLLLLLL MMCD rエスペインス ファンス ファンス ファンス ファンス EEFFGGGGGGGGHHIIIIIIIKKK AZABBE BBE BF SLSSZD TTTTTTTTUUUUVY22 ВĠ BBBCCCCCCCCCCCCCD MG MK トルクメニスァン トルコ トリニダッド・トバゴ ウクライナ ウガンダ 共和国マリ MMRWXELOZLTO MMNNNNPPR ワガング 米国 ウズベキスタン ウブベトトナム ユーゴースラピア 南アフリカ共和国 ジンパブエ 中国コスタ・リカ コキュア・バスコー・バスコーク KR

明細書

エッチング液、エッチング処理物及びエッチング処理物の製造方法

技術分野

本発明は、エッチング液、エッチング処理物の製造方法及び該方法により得ることができるエッチング処理物に関し、より詳しくは、ドープ酸化膜、特にBSG又はBPSGを非ドープ酸化膜、特にTHOXに対して選択的にエッチングするエッチング液、エッチング処理物の製造方法及び該方法により得ることができるエッチング処理物に関する。

背景技術

従来、シリコンウェハなどのエッチング剤は、HF(50重量%)とNH₄F(40重量%)を所望のエッチングレートになるように適当な割合で混合したバッファードフッ酸が用いられていた。

しかしながら、バッファードフッ酸は、BSG、BPSG、リンガラス膜(PSG)、砒素ガラス膜(AsSG)などのドープ酸化膜及びTEOS(テトラエトキシシランガスを用いたCVD法により得られる酸化膜)等のUSG、THOXなどの非ドープ酸化膜をともにエッチングするため、ドープ酸化膜を選択的にエッチングすることはできなかった。

本発明は、TEOS、THOXに対し不純物をドープした酸化膜を選択的にエッチングするエッチング液及びエッチング方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、以下の項1~項16に関する。

- 項1. フッ化水素(HF)を含み、ボロンガラス膜(BSG)もしくはボロンリンガラス膜(BPSG)のエッチングレート/熱酸化膜(THOX)のエッチングレートが25 $^{\circ}$ で10以上であるエッチング液。
- 項2. エッチング液の溶媒の比誘電率が61以下である項1記載のエッチング液。
- 項3. 有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なく とも1種を含む項1に記載のエッチング液。
- 項4. (i)水及び、(ii)有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から

選ばれる少なくとも1種を含み、水の濃度が70重量%以下である項1に記載のエッチング液。

項5. HF:イソプロピルアルコール:水の重量比が0.1~50重量%:30~99重量%:0~70重量%である項1に記載のエッチング液。

項6. HF:酢酸:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9重量%:0~70重量%である項1に記載のエッチング液。

項7. HF:テトラヒドロフラン:水の重量比が0.1~50重量%:30~

99. 9重量%:0~70重量%である項1に記載のエッチング液。

項8. HF:アセトン:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9重

量%:0~70重量%である項1に記載のエッチング液。

項9. HF:メタノール:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9

重量%:0~70重量%である項1に記載のエッチング液。

項10. HF:エタノール:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.

9 重量%:0~70 重量%である項1に記載のエッチング液。

項11. 無機酸をさらに含む項1に記載のエッチング液。

項12. 無機酸の25℃でのpKa値が2以下である項11に記載のエッチング液。

項13. HF: HCI: 水の重量比が0.01~50重量%:1~36重量%:0~99重量%である項11に記載のエッチング液。

項14. HF: HNO₃: 水の重量比が0.01~50重量%:1~70重量%:0~99重量%である項11に記載のエッチング液。

項15. 項1~14のいずれかに記載のエッチング液を用いて被エッチング物 をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

項16. 項15の方法により得ることができるエッチング処理物。

本発明のエッチング液は、BSG/THOXのエッチングレートもしくはBPSG/THOXのエッチングレートのいずれか一方あるいは両方が、25℃で10以上、好ましくは20以上、より好ましくは50以上、特に100以上である。なお、THOXに代えてTEOSとの比は、BSG/TEOSのエッチングレートもしくはBPSG/TEOSのエッチングレートのいずれか一方あるいは両

方が、25℃で5以上、好ましくは10以上、より好ましくは50以上、特に100以上である。

本発明のエッチング液のエッチングレートは、本発明のエッチング液を用いて 各膜(BSG; BPSG; THOX; TEOS等のUSGなど)をエッチングし、 エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って、計算により求めること ができる。

本明細書におけるエッチング液の比誘電率は、61以下、好ましくは50以下、より好ましくは30以下である。エッチング液の比誘電率は、HF及び無機酸以外のエッチング液の各成分の比誘電率を相加平均で表した値である。

無機酸としては、好ましくは25 \mathbb{C} でのp K a 値が2 以下の無機酸が挙げられ、例えば塩酸(p K a=-8)、硝酸(p K a=-1. 8)、臭化水素酸(p K a=-9)、ヨウ化水素酸(p K a=-10)、過塩素酸(p K a が測定できないほどの強酸)が例示される。

有機酸としては、酢酸(比誘電率:6. $15(20^{\circ})$)、プロピオン酸(比誘電率:3. $4(40^{\circ})$)、酪酸(比誘電率:2. $97(20^{\circ})$)、イソ酪酸(比誘電率:2. $73(40^{\circ})$)、吉草酸、カプロン酸(比誘電率:2. $63(71^{\circ})$)、カプリル酸(比誘電率:2. $45(20^{\circ})$)、モノクロロ酢酸(比誘電率:21(20°))、ジクロロ酢酸(比誘電率:8. $08(20^{\circ})$)、トリクロロ酢酸(比誘電率:4. $6(60^{\circ})$)、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 $\alpha-$ クロロ酪酸、 $\beta-$ クロロ酪酸、 $\gamma-$ クロロ酪酸、乳酸(比誘電率:22(70°))、グリコール酸、ピルビン酸、グリオキサル酸、アクリル酸等のモノカルボン酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、クエン酸等のポリカルボン酸が挙げられる。

ヘテロ原子を有する有機溶媒としては、メタノール(比誘電率:32.6(25°C))、エタノール(比誘電率:24.6(25°C))、イソプロパノール (IPA、比誘電率:19.9(25°C))、1-プロパノール(比誘電率:22.2(25°C))、1-ブタノール(比誘電率:17.1(25°C))、2-ブタノール(比誘電率:15.5(19°C))、t-ブタノール(比誘電率:1

1. 4(19℃))、2-メチル-1-プロパノール(比誘電率:17. 95 (20℃))、1-ペンタノール(比誘電率:13.9(25℃))、1-ヘキ サノール(比誘電率: $13.3(25^{\circ}))$)、1-ヘプタノール、4-ヘプタノ ール、1-オクタノール(比誘電率:10.34(20℃))、1-ノニルアル コール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類;エチレングリ コール(比誘電率:37.7(25℃))、1,2-プロパンジオール(比誘電 率:32.0(20℃))、2,3-ブタンジオール、グリセリン(比誘電率: 42. 5 (25℃))などのポリオール類、アセトン(比誘電率:20. 7 (2 5℃))、アセチルアセトン、メチルエチルケトン(比誘電率:18.51(2 0℃))等のケトン類;アセトニトリル(比誘電率:37.5(20℃))、プ ロピオニトリル(比誘電率:29.7(20℃))、ブチロニトリル(比誘電率 : 20.3(20℃))、イソブチロニトリル(比誘電率: 20.4(20 ℃))、ベンゾニトリル(比誘電率:25.2(25℃))等のニトリル類:ホ ルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類 : エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエー テルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル : テトラヒドロフラン (比誘電率:7.6(25℃))、ジオキサン(比誘電率:2.2(25℃)) 等のエーテル類、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2, 3.3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール、スルホラン(比誘電率 :43.3(20℃))、ニトロメタン(比誘電率:35.87(30℃))等 が挙げられる。

なお、水の比誘電率は78.3 (25℃) である。

HFの含有量は、0.01~50重量%程度、好ましくは1~5重量%程度である。

水の含有量は、70重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは $0\sim5$ 重量%程度である。

無機酸の含有量は、0~99.9重量%程度、好ましくは30~70重量%程度である。

有機酸の含有量は、0~99.9重量%程度、好ましくは30~99.9重量

%程度、より好ましくは70~99.9重量%程度である。

ヘテロ原子を有する有機溶媒の含有量は、0~99.9重量%程度、好ましくは30~99.9重量%程度、好ましくは70~99.9重量%程度である。

無機酸、有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の含有量は、 $0\sim99$. 9 重量%程度、好ましくは 3 $0\sim99$. 9 重量%程度、より好ましくは 3 $0\sim99$. 9 重量%程度である。

無機酸の25℃におけるpKaは約2以下、好ましくは約-5以下程度である。 有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒の誘電率は、好ましくは約40以下、 より好ましくは約10以下である。

HFとしては、希フッ酸(50重量%水溶液)を通常用いるが、水を含まない場合には、100%HFを用いることもできる。同様にHCl、HBr、HIの場合には、これらのガスをエッチング液に吹き込むことにより無水のエッチング液を得ることができる。

本発明の好ましいエッチング液及びその配合比を以下に示す。

- HF:IPA:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%
- HF:酢酸:水=0.5~5重量%:70~99.5重量%:0~30重量%
- ・HF: HC1: 水=0.01~5重量%:1~36重量%:50~99重量%
- HF: 硝酸: 水= 0. 01~5重量%:1~70重量%:20~99重量%
- HF: アセトン:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%
- HF:THF:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%
- HF: メタノール: 水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%
- ・HF: エタノール:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%

本発明のエッチング液は、B、Pなどをドープした酸化膜(BSG、BPSG等)及びTHOXやTEOS等の非ドープ酸化膜を有する被エッチング物でドープ酸化膜を選択的にエッチングするのに好適に使用できる。

本発明のエッチング方法において、エッチング液の温度は15~40℃程度である。

被エッチング物としては、シリコン単結晶ウェハ、ガリウムー砒素ウェハなどのウェハが挙げられ、特にドープ酸化膜(BSG, BPSGなど)と非ドープ酸

化膜(THOX, TEOS等のUSG)を有する被エッチング物が好ましい。本発明のエッチング液のエッチングレートはBSGに対して通常10~2000nm/min程度、好ましくは40~500nm/min程度である。

本発明によれば、THOX、TEOS等のUSGに対しBSG、BPSGなどの不純物をドープした膜を選択的にエッチングできるエッチング液、該エッチング液を用いたエッチング処理物の製造方法及びエッチング処理物を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例および比較例を用いてより詳細に説明する。 実施例1~2及び比較例1~4 (無機酸)

HF、水及びヘテロ原子を含む有機溶媒(イソプロピルアルコール(IPA), THF、アセトン、メタノール、エタノール)、有機酸(酢酸)、無機酸(HCl、 HNO $_3$)を表1で表される割合で含んだエッチング液を調合し、シリコン基板上 に熱酸化膜(THOX)、テトラエトキシシランガスを用いたCVD法によるU SG(TEOS)、ボロンガラス膜(BSG)、ボロンリンガラス膜(BPS G)を形成した試験基板に対するエッチングレート及び選択比を求めた。

さらに、比較例として従来のHF-H2Oのエッチング液及びHF-NH4F-H2Oのエッチング液を用い、同様にエッチングレート及び選択比を求めた。

エッチングレートは、Rudolf Research 社 Auto EL-III エリプリメータを用いてエッチング前後の膜厚を測定することで行った。

エッチング液のエッチングレートは、各エッチング液を25℃で各膜をエッチングし、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って計算したものである。

各組成での結果を、表1~表8に示す。

なお、比誘電率は、溶媒(ヘテロ原子を含む有機溶媒または有機酸)+水の誘電率として25℃における溶媒の比誘電率と水の比誘電率の、その組成での平均値を計算値として示す。

比誘電率の平均値=

[78.3×(水の重量%)+(溶媒の25℃での比誘電率)×(溶媒の重量%)]/[(水の重量%)+(溶媒の重量%)]

表 1

BPSG/TE 選択比 os 15 12 BSG/T 選択比 4.0 EOS 12 40 27 13 BPSG/TH 過択比 ŏ 14 21 17 BSG/T MOX網 6.3 权比 2 9 37 28 17 9 ø. (A/A) BPSG 1650 1950 1160 330 Í 2000 2200 6500 1980 1190 1450 120 750 BSG 380 <u>/</u> 370 920 エッチングレ TEOS 190 490 <u></u> 230 140 200 93 92 82 က エッチングレ (A/4) THOX 140 350 820 120 Í 59 58 55 97 12 8 +木の比較 容媒(IPA) (計算値) 23.0 35.3 47.6 59.9 21.7 26.4 30. 34. 容媒(IP A) 微度 % 50 30 94 80 70 8 0 2 0 大磁斑 8) 20 15 20 99 98 95 45 65 25 က HF微度 % 2 15 20 容様の比 19.9 19.9 (78.3) σ (78.3) (78.3) 6 19. 19. 19. 19. 19. 19. 容媒名 € IPA IPA IPA IPA € € IPA 実施例6 実施例8 比較例1 比較例2 比較例3 実施例3 実施例5 実施例2 安施图4 実施例7 実施例1

HF-H2O-イソプロピルアルコール(IPA)のエッチャント

表 2

避钦氏 54 52 59 BSG/T 強权比 EOS 80 84 64 70 41 21 10 BPSG/TH 磁欠托 ŏ BSG/T MOX網 积代 53 100 100 110 120 65 30 21 83 1300 + 940 750 121 131 BSG 1200 1600 2600 4600 8900 1600 1300 **†** 530 TEOS 1 14 18 22 33 45 55 140 23 32 46 58 THOX (A/A) + 25 32 40 97 20 32 8 + 木の孔線 溶媒(卧股) (計算値) 13.5 7.62 8.38 9.95 倒 8 20. 28. 42. 容媒(卧 93.75 88.75 78.75 % 97 96 95 94 90 水設度 8 ŝ 20 20 30 9 20 HF設度 1.25 % 容様の比 級包型 6, 15 6. 15 15 灾略例10 灾施例13 效核例14 效施聚15 实施例18 攻略例17 实施例18 攻施倒19 爽施例11 实施例12 突施研20 東施699 实施例21

HF-H2O-酢酸のエッチャント

HF-H2O-テトラヒドロフラン(THF)のエッチャント

									1					
-	容媒名	容媒の比	HF機度	水磯度	溶媒(T	容媒(THF)	THOX	TEOS	BSG	BPSG	BSG/T	BSG/T BPSG/TH	BSG/T	BPSG/TE
		統領率	(%)	(%)	HF)強	+木の比談	エッチングレ	エッチングレ	エッチングレ	エッチングレ	類XOH	хо	EOS	so
					展	包容	í	Ť	í	í	牧氏	遊択比	谱积比	強权比
					(%)	(計算値)	(A/A)	(A/A)	(A/ A)	(A/A)				
実施例22	THF	7.6	S	മ	06	11.3	n	4	510	330	170	110	130	83
実施例23	THF	9'2	သ	25	20	26.2	31	42	069	830	22	27	16	50
実施例24	THF	7.6	ß	45	20	41.1	64	85	890	1200	14	19	10	14
実施例25	THF	7.6	2	65	30	56.0	110	150	1200	1600	11	15	8	11

表4

HF-H20-アセトンのエッチャント

	容媒名	容集の	HF設度	木設度	容媒(ア	容媒(アセト	ТНОХ	TEOS	BSG	BPSG	BSG/T	BPSG/TH	BSG/T	BPSG/TE
		光器色	(%)	(%)	数(ハ)な	ン+米6	エッチングレ	エッチングレ	エッチングレ	エッチングレ	夠XOH	Xo	EOS	so
_		#			₩	比較電率	í	Í	ŕ	<u>′</u>	教托	避积比	儲妆化	罐积比
					(%)	(計算値)	(A/#)	(A/A)	(A/A)	(A/ \)				
実施例26	アセトン	20.7	သ	5	06	23. 7	ĸ	4	410	250	140	83	100	63
実施例27	ハキム	20.7	ည	25	20	35.9	24	59	440	520	18	22	15	18
実施例28	アセトン	20. 7	လ	45	20	48.0	49	29	620	160	13	16	9.3	11
新権盛29	741	20. 7	ເລ	65	30	60. 1	96	140	960	1300	10	14	6.9	9.3

HF-H2O-メタノールのエッチャント

	容練名		容媒の比 HF濃度	大微度	谷煤(39	容媒(メタノー	тнох	TEOS	BSG	BPSG	BSG/T	BPSG/TH	BSG/T	BPSG/TE
		統領率	(%)	(%)	(4-1/) (2)	n)+木の比	エッチングレ エッチングレ	エッチングレ	エッチングレ	エッチングレ	約XOH	ХO	EOS	so
					茰	誘電率	Ť	í	Í	í	なだ	罐农比	職权比	路积比
					(%)	(計算値)	(A/A)	(A/A)	(A/9)	(A/9)				
実施例30	11-164	32. 6	3	ဗ	94	34.0	0.5	2	44	73	88	150	6.3	10
東施例31	11-164	32. 6	လ	လ	06	35.0	က	6	170	230	57	7.7	19	26
東施例32	191-N	32. 6	10	01	80	39.9	22	43	730	410	33	19	17	9. 5

HF-H2O-エタノールのエッチャント

	松柏	* OF THE SE	が 日子 日子後年	世襲	☆雄(1.9	☆健(π9) 容 媒(π9)-	ТНОХ	TEOS	BSG	BPSG	BSG/T	BPSG BSG/T BPSG/TH BSG/T BPSG/TE	BSG/T	BPSG/TE
	# # #	数色学	(%)	(%)	(1-1) 嶽	ル)+木の比	エッチングレ	/-c/破 s) + 木の比 ドッチングフ ドッチングフ ドッチングフ	エッチングレ	エッチングレ	HOX鴻	×o	EOS	so
					度	統電率	Í	í	Í	ŕ	祝比,	遊択比	選択比	選択比
					(%)	(計算値)	(A/A)	(A/A)	(A/A)	(A/H)				
被権を関える	14/-14 24 6	24.6	2	5	06	27. 4	7	6	250	210	36	30	28	23

表 7

BPSG/TE 避択比 os BSG/T EOS 0.5 BPSG/TH 過択比 ŏ BSG/T 0.9 MOX漢 2.2 牧托 o. エッチングレ BPSG Ť エッチングレ BSG í 620 440 350 270 230 エッチングレ TEOS 720 480 640 700 1 エッチングレ (A/A) THOX 280 320 400 420 390 300 1 170 級(米) 59.9 % 93 88 78 NH4F 強 度(%) 39. 1 10 30 HF徽度 8 路媒の比 核龟型 (78.3) (78.3)(18.3) (78.3) (78.3)(78.3) 容媒名 \Re € € 爰 € 比較例10 比較例5 比較例6 比較例8 比較例9 比較例4 比較例7

HF-NH4F-H2O のエッチャント(比較例)

表8

BPSG/TE BSG/T EOS 5.9 16 13 13 14 12 BPSG/TH 選択比 ŏ 1 BSG/T NOX海 26 23 21 24 22 エッチングレ BPSG Í (A/A) 2500 4300 BSG 1200 Í 850 エッチングレ (A/4) TEOS 200 300 38 170 Ť 380 THOX 120 180 240 120 亻 17 53 酸添加 œ ვ % 35. 89 35. 35. 35. 35. 83. 63.9 63.8 63.9 8 64 63. 15. 8 0.1 0.75 25 % Ö (pKa2) 12. 4 7. 20 pKa H3P04 HCI HC HC HC 東施例36 実施例39 東施例34 效施例35 実施例38 比较例11 奥施例37

HF-H2O-酸添加のエッチャント

請求の範囲

- 1. フッ化水素(HF)を含み、ボロンガラス膜(BSG)もしくはボロンリンガラス膜(BPSG)のエッチングレート/熱酸化膜(THOX)のエッチングレートが25 \mathbb{C} で10以上であるエッチング液。
- 2. エッチング液の溶媒の比誘電率が61以下である請求項1記載のエッチング液。
- 3. 有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載のエッチング液。
- 4. 水及び有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、水の濃度が70重量%以下である請求項1に記載のエッチング液。
- 5. HF:イソプロピルアルコール:水の重量比が0.1~50重量%:30~99重量%:0~70重量%である請求項1に記載のエッチング液。
- 6. HF:酢酸:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9重量%: 0~70重量%である請求項1に記載のエッチング液。
- 7. HF: テトラヒドロフラン: 水の重量比が0.1~50重量%:30~9
- 9. 9重量%:0~70重量%である請求項1に記載のエッチング液。
- 8. HF:アセトン:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9重量%:0~70重量%である請求項1に記載のエッチング液。
- 9. HF:メタノール:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9重量%:0~70重量%である請求項1に記載のエッチング液。
- 10. HF:エタノール:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9 重量%:0~70重量%である請求項1に記載のエッチング液。
- 11. 無機酸をさらに含む請求項1に記載のエッチング液。
- 12. 無機酸の25℃でのpKa値が2以下である請求項11に記載のエッチング液。
- 13. HF: HCl: 水の重量比が0.01~50重量%:1~36重量%:0~99重量%である請求項11に記載のエッチング液。
- 14. HF: HNO3: 水の重量比が0.01~50重量%:1~70重量%:

- 0~99重量%である請求項11に記載のエッチング液。
- 15. 請求項1~14のいずれかに記載のエッチング液を用いて被エッチング 物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

16. 請求項15の方法により得ることができるエッチング処理物。

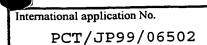
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06502

Int.	IFICATION OF SUBJECT MATTER Cl ⁷ H01L 21/306, 21/308, Cl ⁷ C09K 13/08		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both nati	onal classification and IPC	
	SEARCHED		
Int.	cumentation searched (classification system followed by C1 H01L 21/306, 21/308		
Jits Koka	on searched other than minimum documentation to the ouyo Shinan Koho 1926-1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku K Toroku Jitsuyo Shinan K	oho 1996-2000 oho 1994-2000
	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, sea	rch terms used)
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where app		Relevant to claim No.
X Y	JP, 52-56869, A (Tokyo Shibaura 10 May, 1977 (10.05.77), Table 1; Fig. 3 Table 1; Fig. 3 (Family: none)	Denki K.K.),	1-5,9,10,15,16 12,14
Y	JP, 58-204540, A (Matsushita El 29 November, 1983 (29.11.83) Example 1	ectric Works, Ltd.), (Family: none)	12,14
А	EP, 669646, A1 (Texas Instrumen 30 August, 1995 (30.08.95), Figs. 1 to 3 & JP, 7-240474, A & TW, 28816		1-16
PA	EP, 887323, Al (International Bu 30 December, 1998 (30.12.98), Claims & JP, 11-60275, A & CN, 12032		1-16
PA	JP, 11-74249, A (Samsung Electr 16 March, 1999 (16.03.99),	on Co., Ltd.),	1-16
Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" docum conside "E" earlier date "L" docum cited t specia "O" docum means "P" docum than the constant of the	nent published prior to the international filing date but later the priority date claimed	"T" later document published after the int priority date and not in conflict with t understand the principle or theory undocument of particular relevance; the considered novel or cannot be considered to involve an inventive ste combined with one or more other succombination being obvious to a person document member of the same patents.	he application but cited to derlying the invention claimed invention cannot be ered to involve an inventive e claimed invention cannot be ep when the document is h documents, such in skilled in the art
09	actual completion of the international search February, 2000 (09.02.00)	Date of mailing of the international sea 22 February, 2000 (22.02.00)
Name and	mailing address of the ISA/ anese Patent Office	Authorized officer Telephone No.	





C (Continua	tion). DOCL	JMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation	n of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
, - := -	Claims	(Family: none)	
١			
1			
ļ			
1			
-			
1			
1			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/06502

A. 発明の原	属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) lnt. Cl ⁷ H01L 21/306, 21 lnt. Cl ⁷ C09K 13/08	∕ 308,	
B. 調査を行	デった分野		
調査を行った最	最小限資料(国際特許分類(IPC))		
	Int. C1' H01L 21/306, 21/	/308	
1	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの) c #=	
	本国実用新案公報		
日2	本国実用新案登録公報		
国際調査で使用	用した電子データベース (データベースの名称、	調査に使用した用語)	
C. 関連する 引用文献の	ると認められる文献 		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP,52-56869,A (東京芝浦電気株式会第1表,第3図,	社)10.5月.1977(10.05.77),	1-5, 9, 10, 15, 16
<u>Y</u>	第1表, 第3図, (ファミリーなし)		<u>12, 14</u>
Y	JP, 58-204540, A(松下電工株式会社) 実施例1, (ファミリーなし)	29.11.月.1983(29.11.83),	12, 14
A	EP, 669646, A1(Texas Instruments Inc.) 30 &JP, 7-240474, A, 図1-3 &TW, 288168, A	.8月.1995(30.08.95),図1-3,	1-16
区 C欄の続		□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
もの 「E」国際後 以優先若 「L」の 日本 で で で で で で で で で で で で で で で で で で	のカテゴリー 連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 願日前の出願または特許であるが、国際出願日 公表されたもの 主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 くは他の特別な理由を確立するために引用する 理由を付す) よる開示、使用、展示等に言及する文献 願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表 て出願と矛盾するものではなく。 論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、 の新規性又は進歩性がないと考 「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって よって進歩性がないと考え 「&」同一パテントファミリー文献	、発明の原理又は理 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに
国際調査を完	了した日 09.02.00	国際調査報告の発送日 22.02	.00
	の名称及びあて先 国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915	.,, .,	4R 9631
東京	都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3470





国際出願番号 PCT/JP99/06502

(続き) . 用文献の テゴリー*	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP, 887323, A1(International Buisiness Machines Corp.) 30.12 月.1998(0.12.98), 特許請求の範囲、&JP, 11-60275, A, 特許請求の範囲 &CN, 120205, A	3 1-16
PA	JP,11-74249,A (三星電子株式会社) 16.3月.1999(16.03.99),特語 請求の範囲(ファミリーなし)	午 1-16
		·
		·
	·	•
	_	·
	•	



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P99-54	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificati Examination	ionofTransmittalofInternational Preliminary Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No.	International filing date (day/r	nonth/year)	Priority date (day/month/year)
PCT/JP99/06502	22 November 1999 (2	2.11.99)	24 November 1998 (24.11.98)
International Patent Classification (IPC) or r H01L 21/306, 21/308, C09K 13	national classification and IPC /08		
Applicant	DAIKIN INDUSTRIE	S, LTD.	
and is transmitted to the applicant a 2. This REPORT consists of a total of This report is also accompate been amended and are the backers. Rule 70.16 and Section 607	sheets, including to Article 36.	ng this cover s s of the descr containing re	iption, claims and/or drawings which have ctifications made before this Authority (see
This report contains indications rel	ating to the following items:		
Basis of the report			
II Priority			
Non-establishment	of opinion with regard to novel	ty, inventive s	tep and industrial applicability
I sek of unity of in			
I . IV []		d to novelty, i	nventive step or industrial applicability;
V citations and expla	nations supporting such stateme	nt	
VI Certain documents	cited		
VII Certain defects in	the international application		
VIII Certain observatio	ns on the international application	on	
÷	_		
Date of submission of the demand	Date	of completion	of this report
06 March 2000 (06.0			ovember 2000 (27.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Auth	orized officer	
Faccimile No	Telep	hone No.	

Translation

			•
			7.
	•		
•			

national application No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP99/06502

Basis of the report	I. Basis
With regard to the elements of the international application:*	1. With
the international application as originally filed	\boxtimes
the description:	
pages, as originally filed	
pages , filed with the demand	
pages, filed with the letter of	1
the claims:	
as originally filed	
pages, as originally free, as originally free, as amended (together with any statement under Article 19	
pages, filed with the demand	
pages, filed with the letter of	
the drawings:	
pages , as originally filed	
pages, filed with the demand	
pages, filed with the letter of	
the sequence listing part of the description:	
pages, as originally filed	ٔ ا
pages, filed with the demand	
pages, filed with the letter of	
With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language	the ir Thes
The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages the claims, Nos the drawings, sheets/fig This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).** Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17). Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.	in the

•

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

dustrial applicability;

Statement			
Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	6-8,13	YES
	Claims	1-5,9-12,14-16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 52-56869, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.) 10 May 1977 (10.05.77) Document 2: JP, 58-204540, A (Matsushita Electric Works, Ltd.) 29 November 1983 (29.11.83)

Claims 1-5, 9, 10, 15 and 16

The inventions set forth in Claims 1-5, 9, 10, and 15 are described in document 1 cited in the international search report, and therefore do not appear to involve an inventive step. Document 1 does not state that the etching rate for a silicon thermally oxidized film of BSG is 10 or more, but in light of the statement in document 1 that "it is necessary to select the solvent for maximum selectivity," it is obvious that in this field of technology, the greater the selectivity, the better. Therefore, persons skilled in the art can easily limit the etching rate to 10 or more in the invention in document 1.

Claims 11, 12, and 14-16

Based on the descriptions in documents 1 and 2 cited in the international search report, the inventions set forth in Claims 11, 12 and 14-16 do not appear to involve an inventive step. Because the description in document 2 of the technique utilizing a mixture of HF, HNO₃ and water as the selective etching solution for BSG and for an oxidized film belongs to a technical field that is intimately related to the technology described in document 1, persons skilled in the art can easily conceive of changing the design by adding HNO₃ to the selective etching solution described in document 1.

)	•

PCT

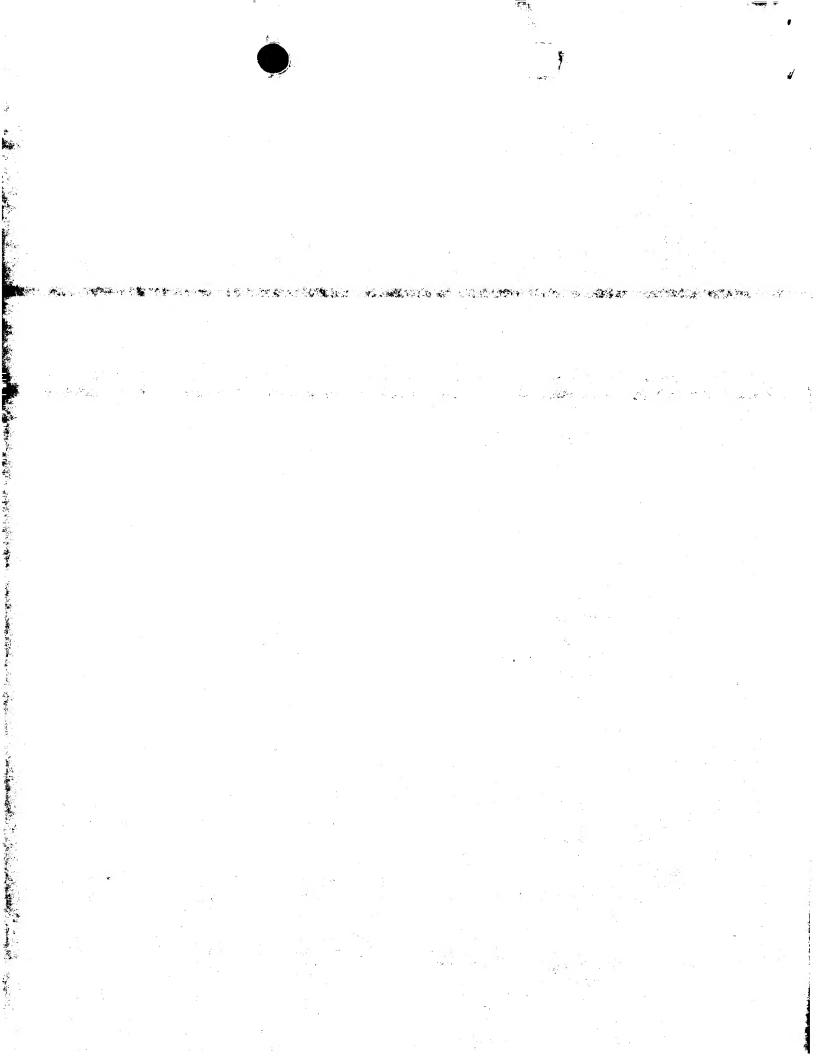
·国際予備審査報告

REC'D 11 DEC 2000
WIPO PCT

(法第12条、法施行規則第56条) [PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人						
国際出願番号 国際出願日 (日.月.年) 22.11.99 優先日 (日.月.年) 24.11.98						
国際特許分類 (IPC) Int. Cl' H01L 21/306, 21/308, C09K 13/08						
出願人(氏名又は名称)	ダイキン工業株式会社					
3						
VII 国際出願に対する意見						

国際予備審査の請求書を受理した日 06.03.00	国際予備審査報告を作成した日 27.11.00		
名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4 R	9631
日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	酒井 英夫 電話番号 03-3581-1101 Þ	3線 3	469



国際出願番号 PCT/JP99/06502

1.	[3	国際予備審査報	8告の基礎			
1.	Į,	この国際予備報 で答するために PCT規則70.	こ提出された差し替え用紙は	基づいて作成され 、この報告書によ	れた。(法第6条(PCコ おいて「出願時」とし、オ	Γ 1 4条)の規定に基づく命令に 本報告書には添付しない。
	X	出願時の国際	詳出願書類			
		明細書 明細書 明細書	第 第 第	ページ、 ページ、 ページ、	出願時に提出されたもの国際予備審査の請求書と	
		請求の範囲 請求の範囲 請求の範囲	第 第 第		出願時に提出されたもの PCT19条の規定に 国際予備審査の請求書	基づき補正されたもの と共に提出されたもの
		請求の 範 囲 図面	第	^{項、} ページ/図、	出願時に提出されたもの	付の書簡と共に提出されたもの の
	Ų.	図面	第 	ページ/図、 ページ/図、 ページ/図、		と共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの -
		明細書の配列	表の部分 第 表の部分 第 表の部分 第	ページ、 ページ、 ページ、	出願時に提出されたもの 国際予備審査の請求書。 	
2.	-	上記の出願書類	質の言語は、下記に示す場合	を除くほか、こ	の国際出願の言語である。	
	-	上記の書類は、	下記の言語である		る。 ·	
	[PCT規	のために提出されたPCT類 則48.3(b)にいう国際公開の 審査のために提出されたPO	言語		語
3.	;	この国際出願に	は、ヌクレオチド又はアミノ	酸配列を含んで	おり、次の配列表に基づ	き国際予備審査報告を行った。
		この願願願の国際には出出の動願の問題の事動の問題の思想を表現の思想を表現の思想を表現の思想を表現といる。	があった	キシブルディスク は調査)機関に抵 は調査)機関に抵 が出願時における	是出された書面による配列 是出されたフレキシブルデ 5国際出願の開示の範囲を	
4.		補正により、↑ 明細書 請求の範囲 図面	F記の書類が削除された。 第 第 図面の第	項	ジ/図	
5		この国際予備 れるので、そ	#審査報告は、補充欄に示し	として作成した	。(PCT規則70.2(c)	範囲を越えてされたものと認めら この補正を含む差し替え用紙は上



国際予備審查報告

国際出願番号 PCT/JP99/06502

見解			
新規性(N)	請求の範囲 請求の範囲 	1-16	
進歩性(IS)	請求の範囲 請求の範囲 <u>1 - 5</u>	6-8, 13 6, 9-12, 14-16	
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲 請求の範囲	1-16	7

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献 1 : JP, 52-56869, A (東京芝浦電気株式会社) 10.5月.1977(10.05.77) 文献 2 : JP, 58-204540, A (松下電工株式会社) 29.11.月.1983(29.11.83)

請求の範囲1-5, 9, 10, 15及び16 請求の範囲1-5, 9, 10, 15及び16に記載された発明は、国際調査報告に 引用された文献1より進歩性を有しない。文献1には、BSGのシリコン熱酸化膜に 対するエッチングレートが10以上であることについては記載されていないが、文献 1における「選択性の最大な溶媒を選ぶ必要がある」という記載を参酌すれば、当該 技術分野において、選択性が大きいほど好ましいものであることが自明であると判断 できる。よって、文献1において、エッチングレートを10以上であるという限定を したことは、当業者であれば容易になし得たものである。

請求の範囲11, 12及び14-16請求の範囲11, 12及び14-16に記載された発明は、国際調査報告に引用された文献1及び2より進歩性を有しない。文献2に記載のBSGと酸化膜の選択エッチング液としてHF、HNO3及び水の混液を用いる技術は、文献1に記載の技術と互いに密接に関連した技術分野に属するものであるから、文献1に示された選択エッチング液にさらにHNO3を加えるよう設計変更することは、当業者であれば容易に想到し得たものである。

	k		
ş.			



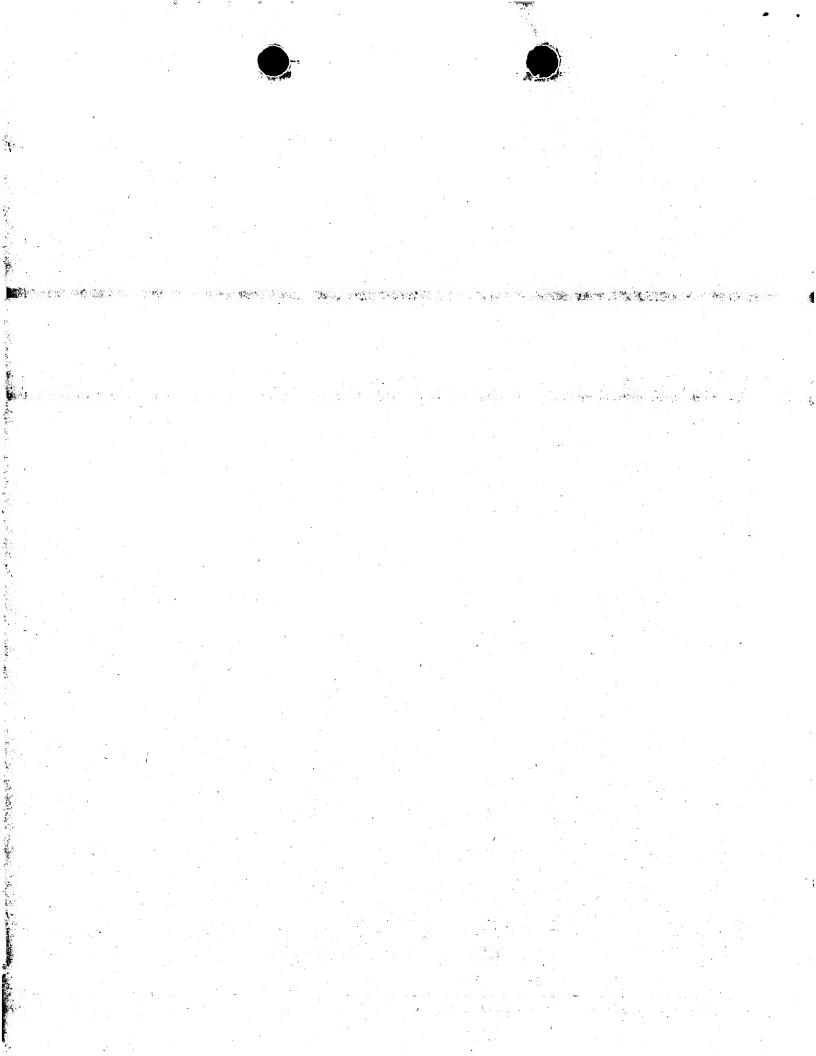


EP . (U\$

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P99-54						
国際出願番号 PCT/JP99/06502	国際出願日(日.月.年)	22. 1	1.99	優先日 (日.月.年)	24. 11. 98	
出願人(氏名又は名称)	ダイキン	/工業株式会	社			
			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			
国際調査機関が作成したこの国際調 この写しは国際事務局にも送付され		規則第41条	(PCT18\$	k) の規定に従い	出願人に送付する。	
この国際調査報告は、全部で	ページであ	る。				
□ この調査報告に引用された先行	「技術文献の写し 	も添付されて	ている。 	·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を防 □ この国際調査機関に提出 					った。	
b. この国際出願は、ヌクレオラ この国際出願に含まれる	書面による配列表	ŧ			際調査を行った。	
□この国際出願と共に提出						
出願後に、この国際調査						
□ 出願後に、この国際調査□ 出願後に提出した書面に書の提出があった。					5事項を含まない旨の陳述	
	した配列とフレキ	・シブルディ	スクによる配	列表に記録した配	2列が同一である旨の陳述	
2. 請求の範囲の一部の調査	Eができない (第	I 欄参照)。				
3.	「いる(第Ⅱ欄参!	照)。			•	
4. 発明の名称は 📗 🖁	関人が提出した	ものを承認す	トる。			
X Z	に示すように国I エッチング液 			エッチング処理物	7の製造方法	
5. 要約は 🗓 🗓	出願人が提出した	ものを承認す	たる。			
,		成した。 出願	頂人は、この国	国際調査報告の発	則38.2(b)) の規定により 送の日から1カ月以内にこ	
6. 要約書とともに公表される図に 第 図とする。 D	t、 出願人が示したと:	おりである。		区 なし	_	
	I願人は図を示さ	なかった。	1		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	図は発明の特徴	を一層よくま	長している。	•	. ·	





発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Α.

Int. Cl7 H01L 21/306, 21/308,

Int. Cl' C09K 13/08

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl7 H01L 21/306, 21/308

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2000年

日本国実用新案登録公報

1996-2000年

日本国登録実用新案公報

1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連する	ると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Х <u>Ү</u>	JP,52-56869,A (東京芝浦電気株式会社) 10.5月.1977(10.05.77), 第1表,第3図, 第1表,第3図, (ファミリーなし)	1-5, 9, 10, 15, 16 12, 14
Y	JP, 58-204540, A(松下電工株式会社)29.11.月.1983(29.11.83),	12, 14

		-	
Α	EP, 669646, A1(Texas Instruments Inc.) 30.8 月.1995(30.08.95),区&JP, 7-240474, A, 図1-3 &TW, 288168, A]1-3,	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す

実施例1. (ファミリーなし)

- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

·	
国際調査を完了した日 09.02.00	国際調査報告の発送日 22.02.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官(権限のある職員) 今井 淳一 4R 9631
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3470



5	
国際調宜報告	

C(続き).	関連すると認められる文献	田井上っ
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA ^	EP, 887323, A1(International Buisiness Machines Corp.) 30.12 月.1998(3 0.12.98), 特許請求の範囲、&JP, 11-60275, A, 特許請求の範囲 &CN, 1203 205, A	1-16
PA	JP, 11-74249, A(三星電子株式会社)16.3月.1999(16.03.99),特許 請求の範囲(ファミリーなし)	1-16
·		
·		

			ė . •
· ·	·		
		•	
	••		
*			
	*40		
	,		
	â.	7	
		•	
	4	*	
•2	A- 7.		
	Ŷ		
		•	
		9.	
	100		
	*	•	
•			
,			
· ·			
	· 🕏 🖟		
	•		
	*		
		•	-
		•	·
			1
	7		7
	*	•	